

## 에틸벤젠으로부터 크실렌으로의 이성질화 촉매반응

강 환 구 · 이 호 인

서울대학교 공과대학 공업화학과

(1983년 4월 18일 접수)

## Catalytic Isomerization of Ethylbenzene to Xylene

Hwan-Koo Kang and Ho-In Lee

Department of Chemical Technology, College of Engineering,  
Seoul National University, Seoul 151, Korea

(Received April 18, 1983)

### 요 약

에틸벤젠으로부터 크실렌으로의 이성질화 반응을 여러가지 이온교환된 Y-제올라이트 촉매상에서 기상반응으로 연구하였다. 사용한 모든 촉매는 Pt와  $\text{BF}_3$ 를 Y-제올라이트에 담지하였고, 제올라이트 내에 존재하는  $\text{Na}^+$  이온을  $\text{Fe}^{+++}$ ,  $\text{Cr}^{+++}$ ,  $\text{Ni}^{++}$  및  $\text{Ag}^+$  등의 전이금속이온으로 치환하였다. 각 촉매에 대한 반응의 활성과 이성질화 반응에 대한 선택성을 고찰하였는 바, 반응온도, 반응압력, 수소/에틸벤젠의 몰비 및 액체공간속도(LWHSV)는 각각  $420^\circ\text{C}$ , 18기압, 5.9 및 1.62gr-feed/hr·gr-cat이었다. 주 생성물은 크실렌, 벤젠 및 톨루엔이었으며 기체크로마토그래피에 의하여 분석하였다. HX-제올라이트는 높은 선택성을, HY-제올라이트는 높은 활성을 나타낸 반면 H-모더나이트는 활성과 선택성이 모두 낮은 경향을 보여주었다. HCrY-제올라이트 및 HFeY-제올라이트는 정전기적 포텐셜에 기인되는 높은 크실렌으로의 선택성을 보여준 반면, HAgY-제올라이트 및 HCoY-제올라이트는 선택성이 낮았다. 교환된 이온의 양이 많을수록 촉매의 수명은 연장되었으며, 가장 우수한 HCrY-제올라이트 촉매는 약 21%의 이성질화 수율을 보였다.

### ABSTRACT

Vapor phase isomerization of ethylbenzene to xylene has been studied on various ion-exchanged Y-zeolites. For all catalysts, Pt and  $\text{BF}_3$  were impregnated as main components on Y-zeolites and some transition metal ions were exchanged instead of  $\text{Na}^+$  within zeolites.  $\text{Fe}^{+++}$ ,  $\text{Cr}^{+++}$ ,  $\text{Ni}^{++}$ ,  $\text{Co}^{++}$ , and  $\text{Ag}^+$  were used as transition metal ions. Both selectivity and activity of each catalyst have been investigated. The reaction temperature, reaction pressure,  $\text{H}_2$ /Ethylbenzene

mole ratio, and LWSHV used in the study were 420°C, 18atm, 5.9, 1.62gr-feed/hr·gr-cat, respectively. The products were analyzed by gas chromatography, and the main products were xylene, benzene, and toluene. It has been found that HX-zeolite has high selectivity and HY-zeolite has high activity, whereas H-mordenite shows both low activity and selectivity. It is also observed that zeolite of HCrY and HFeY show a trend to enhance both activity and selectivity to xylene due to electrostatic potential, whereas zeolites of HAgY and HCoY have low activity and low selectivity to xylene. As the extent of ion exchange increases, it is found that deactivation of catalyst diminishes. The yield of 21 % for isomerization was obtained using HCrY zeolite.

## 1. 서 론

근년, 폴리에스터 합성섬유의 수요급증에 따라 그의 원료인 *p*-크실렌이 세계적으로 부족한 경향을 나타내고 있다.<sup>1)</sup> 석유화학공업에서 크실렌의 생산방법으로 채택되고 있는 최근의 방법으로는 나프타로부터 C<sub>8</sub> 방향족 탄화수소를 추출하는 방법이 있다. 그런데 이렇게 해서 얻어진 C<sub>8</sub> 방향족 탄화수소는 에틸벤젠의 농도가 극히 높아, 심한 경우에는 40 % 이상까지 달하는 경우가 있기 때문에, 이러한 C<sub>8</sub> 방향족 탄화수소를 종래의 이성화법을 사용하여 *p*-크실렌 제조의 원료로 하기 위해서는 다량 함유되어 있는 에틸벤젠의 제거가 필요하다. 여기에 아직까지 채택되어온 방법은 초정밀 증류에 의한 분리 제거법이었다. 그러나 이러한 방법은 공업적으로 막대한 설비투자나 파다한 운전경비를 필요로 하는 불이익이 있었다. 또한 에틸벤젠의 용도가 스티렌의 제조원료 또는 용제로서 거의 제한되어 있는 현 시점에서 생각할 때, 파잉생산으로 가려져 예상되는 에틸벤젠의 유효한 이용방법이 새로이 확립되지 않는 한 본 연구의 의의는 매우 크다 하겠다. 이와같이 본 연구의 필요성은 크나 에틸벤젠의 이성질화 반응(전환반응)에 관한 뚜렷한 문헌이 현재까지는 거의 나와 있지 않은 실정으로서 1976년부터 몇몇의 특허가 일본, 프랑스, 미국 등에서 발표된 바 있다.<sup>2,3,4,5)</sup> 그런데 이들의 이성질화 수율은 매우 낮아 20 %에서 40 % 수준이며, 그나마도 대부분이 특허로 보존되고 있어 이에 대한 체계적인

연구발표가 없는 실정이다. 본 연구에서는 이에 주안점을 두어, 특히 에틸벤젠으로부터 크실렌으로의 이성질화 수율을 증가시키는 것과, 촉매의 물성과 이성질화 수율 사이의 상관관계를 분석하는데 연구의 목적을 두었다.

## 2. 실험

### 2-1. 촉매의 선택

에틸벤젠으로부터 크실렌으로의 이성질화 반응에 대하여 잘 알려진 반응기구는 Fig. 1과 같다.<sup>6)</sup> Fig. 1에서 H-D로 표시된 것은 각기 수소첨가반응과 탈수소반응을 나타내며 A로 표시된 것은 고체 산촉매상의 산점(acid site)에서 일어나는 반응을 나타내는 것이다.<sup>7)</sup> Fig. 1에서 이 반응은 이원 기능성 촉매(bifunctional catalyst)를 사용해서만이 일어날 수 있는 것임을 알 수 있는데 이는 처음 과정과 마지막 과정인 수소첨가반응과 탈수소반응은 가역기능성 촉매의 작용에 의해 반응이 일어나며, 그 사이의 중간과정은 산촉매의 산점에서 일어나는 구조 이성질화(skeletal isomerization)에 의해 반응이 진행되는 데 기인되는 과정으로서의 환 축소(ring contraction)와 환 팽창(ring expansion)이 포함되어진다.<sup>8,9)</sup> 그리고 일부 문헌에서는 이 과정 중에서 tertiary carbocation의 구조 재배열(skeletal rearrangement)이 율속단계라고 설명하고 있다.<sup>6)</sup> 위에 나타나 있는 사실들을 고려하여, 본 실험에서는 촉매의 선택에 있어서 산촉매로서 제올라이트를 택하였으며, 이때 제올라이트는 산점의 증가와 비활성화의 감소 등을 고

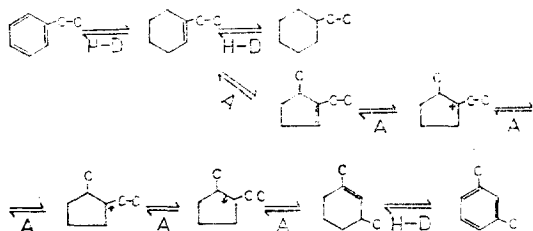


Fig. 1. A typical mechanism of ethylbenzene isomerization.

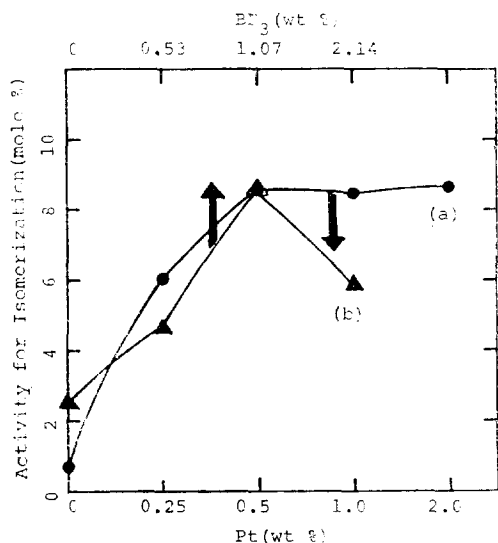


Fig. A. a) Activity for isomerization vs. content of Pt(wt%) on NaY-zeolite containing 1.07wt% of  $\text{BF}_3$ .  
b) Activity for isomerization vs. content of  $\text{BF}_3$ (wt%) on NaY-zeolite containing 0.5wt% of Pt.

(Pressure: 18atm,  $\text{H}_2$ /Ethylbenzene: 5.9, Temperature:  $420^\circ\text{C}$ , LHSV: 1.62 gr-feed/hr.gr-cat)

\* Abscissa is not scaled.

려하여 여러가지 전이금속이온( $\text{Fe}^{+++}$ ,  $\text{Cr}^{+++}$ ,  $\text{Co}^{++}$ ,  $\text{Ni}^{++}$ ,  $\text{Ag}^+$ )으로 이온교환시켜서 사용하였다. 이와 같이 제조한 이온교환된 제올라이트에, 가역기능성 촉매로서의 Pt 및 반응과정 중에 tertiary carbocation의 생성을 돕기 위한  $\text{BF}_3$ 를 함께 담지시켜 사용하였다. 실제 이와 같은 촉매반응은 spillover 현상에 의해 진행되어지며 이 때의 활성은 여러 조건 중에서도 가역기능성 촉매의 농도와 산촉매의 산도에 주로 관계되어진다고 설명할 수 있다.<sup>10)</sup> 본 실험에서는 고체 산촉매로서 Y-제올라이트를 사용하였는

바, 이는 X-제올라이트, Y-제올라이트, 모터나이트 각각의 이성질화 선택성과 수율, 비활성화를 비교한 결과 선택성에 있어서는 X-제올라이트가, 수율에 있어서는 Y-제올라이트가 좋은 것으로 나타났기 때문이다. 또한 예비실험시 Y-제올라이트에 담지할 Pt와  $\text{BF}_3$ 의 최적함량을 구해 본 결과 각각 0.5wt% 부근, 1.07wt% 부근이 최적으로 나타났으며 이에 관한 그래프는 Fig. A에 보여지고 있다. 그런데 Fig. A에 나타난 예비실험의 수율이 낮은 이유는 다른 전이금속으로 이온교환하지 않은 NaY-제올라이트를 사용하였기 때문이며, Pt의 함량이 0.5 wt% 이상에서도 거의 비슷한 수율을 나타내나 Pt의 함량을 0.5 wt%로 택한 것은 Pt이 고가금속인 점에 기인했다. 이러한 최적조건을 구한 뒤에 원래의 제올라이트 안에 함유되어 있는 이온을 여러 전이금속이온들로 교환시켜 제일 수율이 좋은 촉매를 찾으려 하였다. 이와 같이 결정된 각 촉매의 성분을 Table 1에 나타내었으며, ( ) 안의 I, II, III표시는 촉매를 구별하기 위한 표시이다.

Table 1. The components of various catalysts.

catalyst	composition	% ion exchanged
1	H-mordenite	—
2	HX-zeolite	—
3	HY-zeolite	—
4	NaY-zeolite	—
5	HFe(I)Y-zeolite	30.9
6	HFe(II)Y-zeolite	19.7
7	HCr(I)Y-zeolite	29.5
8	HCr(II)Y-zeolite	22.4
9	HCr(III)Y-zeolite	15.1
10	HCoY-zeolite	27.3
11	HNiY-zeolite	27.8
12	HAgY-zeolite	25.8

\* All catalysts contain Pt 0.5wt%,  $\text{BF}_3$  1.07wt%.

## 2-2. 촉매의 제법

### 2-2-1. 촉매 1~3의 제조

Na-모더나이트, NaX-제올라이트, NaY-제올라이트를 1N- $\text{NH}_4\text{Cl}$  수용액을 사용하여  $80^\circ\text{C}$ 에

서 여러차례 이온교환시켜 충분한 시간 동안 방치한 후  $\text{Cl}^-$ 이온이 검출되지 않을 때까지 증류수로 반복 세척하여 건조기에서  $120^\circ\text{C}$ 로 3시간 건조시켰다. 이것을 15g씩 취하여 여기에 0.198g의  $\text{H}_2\text{PtCl}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 와 0.33g의  $\text{HBF}_4$ 를 첨가하여 수용액 15cc로 만들어 3일 동안 방치하여 물을 증발시키고 그후  $120^\circ\text{C}$ 에서 3시간 건조시킨 뒤에  $450^\circ\text{C}$ 에서 3시간 동안 소성시켰다.

### 2-2-2. 촉매 4의 제조

$\text{NaY}$ -제올라이트를  $120^\circ\text{C}$ 에서 3시간 건조한 후 15g씩 무게를 달고 여기에 0.198g의  $\text{H}_2\text{PtCl}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 와 0.33g의  $\text{HBF}_4$ 를 첨가하여 수용액 15cc로 만들어 3일 동안 방치하여 물을 증발시키고 이것을  $120^\circ\text{C}$ 에서 3시간 동안 건조시킨 뒤  $450^\circ\text{C}$ 에서 3시간 동안 소성시켰다.

### 2-2-3. 촉매 5~12의 제조

$\text{NaY}$ -제올라이트를 1N- $\text{NH}_4\text{Cl}$  수용액 중에  $80^\circ\text{C}$ 에서 5일 동안 정지한 후  $\text{Cl}^-$ 이온이 검출되지 않을 때까지 여러차례 증류수로 세척하여 건조기에서 건조시켰다. 여기에 이온교환할 각 금속의 질산염수용액을  $80^\circ\text{C}$ 로 하여 이온교환시키고 다시 증류수로 세척한 후 촉매(4)와 같은 방법으로 제조하였다.

## 2-3. 촉매물성분석

### 2-3-1. AA 분석

본 실험에 사용한 촉매들의 담지 금속류는 Atomic Absorption & Flame Emission Spectrophotometer(Yanaco Model No. AA-780)을 이용하여 확인하였으며, 이를 Table 1에 나타내었다. 분석은 아세틸렌 기체를 사용하여 행하였고 Table 1에 이 분석을 통하여 얻어진 이온교환%도 나타내었다.

### 2-3-2. BET 법에 의한 비표면적 결정

실험에 사용한 BET 장치는 Shimadzu Model-2100D이었으며 이렇게 해서 구한 비표면적을

**Table 2.** The relative specific surface areas of the catalysts.

catalyst	specific surface area
HX	350 $\text{m}^2/\text{gr}$
HY	407 $\text{m}^2/\text{gr}$
HM	278 $\text{m}^2/\text{gr}$
HCrY	339 $\text{m}^2/\text{gr}$
HFeY	317 $\text{m}^2/\text{gr}$
HAgY	353 $\text{m}^2/\text{gr}$
HNiY	345 $\text{m}^2/\text{gr}$
HCoY	320 $\text{m}^2/\text{gr}$

Table 2에 나타내었다. 그 결과 HY-제올라이트와 다른 금속으로 이온교환된 Y-제올라이트의 비표면적 사이에 일정한 관계가 없으며 또 이것이 실제 반응의 수율 또는 선택성과도 긴밀한 관계가 없었는데 그 이유는 이 반응이 산점에서 일어나는 반응이므로 단순히 비표면적만으로는 이 반응의 수율과의 상관관계를 나타내기 어려운 때문인 것으로 생각된다.

### 2-3-3. IR 분석

Jusco DS-701G를 사용하여 분석하였으며, 여러 문헌에<sup>11,12,13)</sup> 나타난 바와 같이 진공 IR cell을 사용하여 HCrY-제올라이트에 피리딘을 충분한 양(100 mmHg로 15시간) 흡착시킨 것과 피리딘을 흡착 안시킨 것을 비교한 결과  $1560 \sim 1630 \text{ cm}^{-1}$  사이에서 N-H로 나타나는 Brönsted 산점을 관찰할 수 있었다.

## 2-4. 실험장치 및 방법

본 연구에 사용한 장치는 Fig. 2와 같다. 수소실린더에서 조절기를 통해 나오는 수소의 유량은 rotameter (Brooks Instrument Division, Emersion Electric Co.)와 보정기구인 wet test meter (Precision Scientific Co.)를 거쳐 측정된 후 반응기로 들어가게 된다. 또한 에틸벤젠은 액체펌프(Iwaki M-type)를 통하여 가열대(heating band)에 의한 예열부분에서 기화되어 반응기로 들어가게 된다. 이때 에틸벤젠의 LWSHV는 액체펌프의 눈금을 조절하여 설정했다. 반응기의 길이 증 밀로부터 약  $\frac{1}{3}$  지점에 충전되어 있는

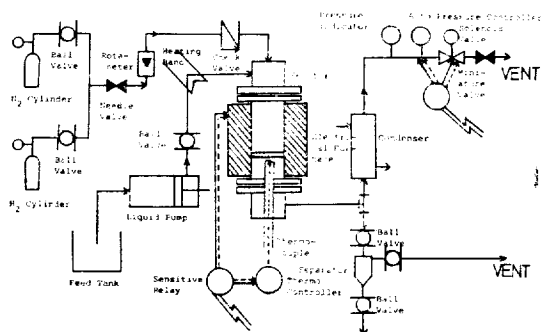


Fig. 2. Flow diagram for isomerization of ethylbenzene.

촉매층을 통과하여 나가는 반응생성물은 냉각기에서 냉각되어 밑의 분리기로 떨어져 생성물로서 얻어진다. 또한 냉각되지 않은 미량의 기체생성물과 수소는 압력조절장치에 의해 조절되어 연속흐름(continuous flow)으로 배출되는데 이때 압력조절장치는 자동압력제와 solenoid valve, miniature value, sensitive relay를 연결해서 만들었다. 반응물의 부식성과 수소의 높은 압력 때문에 모든 장치는 S.S. 316으로 제작하였고 반응기의 윗부분과 밑부분은 수소의 누출을 막기 위해 flange로 제작하였으며 각종 이음새에는 ferrule를 사용하였다. 반응기의 온도조절은 촉매층에 설치된 크로멜-알루멜 열전대와 열조절기, sensitive relay를 조합하여 행하였다. 반응 전 purging 때와 누출점사시 질소를 사용하였다. 실제 반응 전에 촉매의 활성화를 위해 반응시킬 온도에서 수소기체를 170 cc/min의 유속으로 15시간을 통과시켜 주었다. 반응에 있어서 예열부분의 온도는 160°C로 조절하였고 수소의 압력은 18 atm으로 실험하였으며 촉매는 5g을 충전하였다. 반응생성물의 분석은 30분 간격으로 포집한 생성물을 기체 크로마토그래피를 이용하여 행하였다.

## 2-5. 생성물 분석

기체 크로마토그래피(YANACO Model G 80)를 이용하여 생성물의 분석을 하였고 GC-Mass (Gas Chromatograph - Mass Spectrometer, Shimadzu-LKB 9000)를 이용하여 각 생성물의

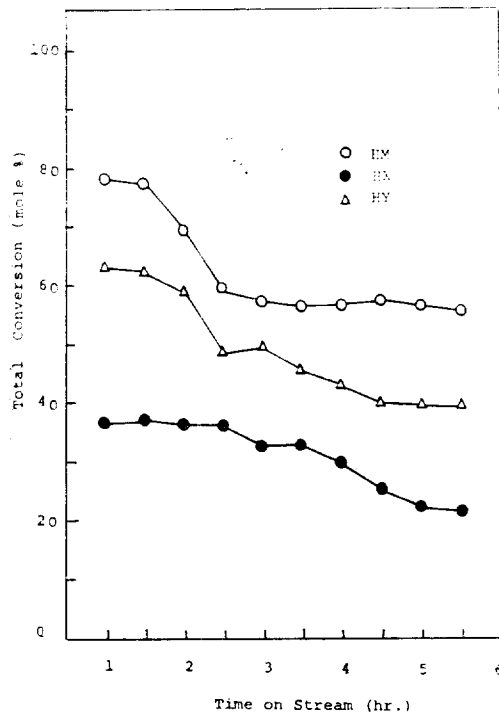


Fig. 3. Total conversion vs. time-on-stream on HM, HX, and HY.

\* All catalysts contain Pt 0.5wt%,  $\text{BF}_3$  1.07wt%. (Temperature; 420°C, Pressure; 18atm,  $\text{H}_2$ /Ethylbenzene Ratio; 5.9, LHSV; 1.62gr-feed/hr.gr-cat)

피이크를 확인하였다. 이와 같은 분석방법을 통하여 구해진 이 반응의 생성물은  $\text{C}_5 \sim \text{C}_7$ ,  $\text{C}_8$ ,  $\text{C}_9 \sim \text{C}_{10}$  등으로 구별되어지는데, 주생성물은  $\text{C}_5 \sim \text{C}_7$  사이의 크래킹된 물질과  $\text{C}_8$ 의 이성질화된 물질이고, 동종간 주고받기 반응에 의하여 생성된  $\text{C}_9 \sim \text{C}_{10}$ 은 1% 미만이었다.

## 3. 실험결과 및 고찰

### 3-1. H-모더나이트, HX-제올라이트, HY-제올라이트촉매에서의 이성질화 수율비교

HM, HX, HY 촉매를 이용하여 온도 420°C, 압력 18 atm, 수소/에틸벤젠 몰비 5.9, LHSV 1.62 gr-feed/hr.gr-cat로 하여 반응시켰을 때 얻어지는 총 전환율(total conversion), 선택성(selectivity), 수율(activity)은 Fig. 3~5와 같다. Fig. 3에서 각 촉매가 총 전환율에 미치

는 영향을 살펴보면  $HM > HY > HX$  순으로 총 전환율이 감소하는 경향을 볼 수 있고, Fig. 4에서 각 촉매가 이성질화 선택성에 미치는 영향을 살펴보면  $HX > HY > HM$  순으로 선택성이 감소함을 알 수 있다. 이는 산점의 수에 비례하는  $Al/Si$ 의 비가  $HX > HY > HM$  순으로 감소하고 있는 반면에<sup>11, 12, 14, 15</sup> 각 산점의 강도는  $HM > HY > HX$  순으로 감소하고 있는 면에서 살펴볼 때,<sup>16</sup> 실제 이 반응에 있어서 이성질화 선택성은 촉매의 산점의 수에 비례하고 있다는 것을 보여준다. 또한 강한 산점보다는 적당한 강도의 산점에서 이 반응이 잘 일어나고 있음을 보여주는 데 이는 Lien<sup>14</sup>과 Gnep<sup>17</sup>의 결과와 잘 일치하고 있다. 그리고 Fig. 4에서 보면 총 전환율이 감소할수록 이성질화 선택성은 증가하는 경향을 보이는데 이는 다음과 같이 설명된다. 총 전환율이 감소하는 것은 비활성화가 일어나는 것을 말하며, 즉 fouling 현상에 의해 탄소 또는 탄화

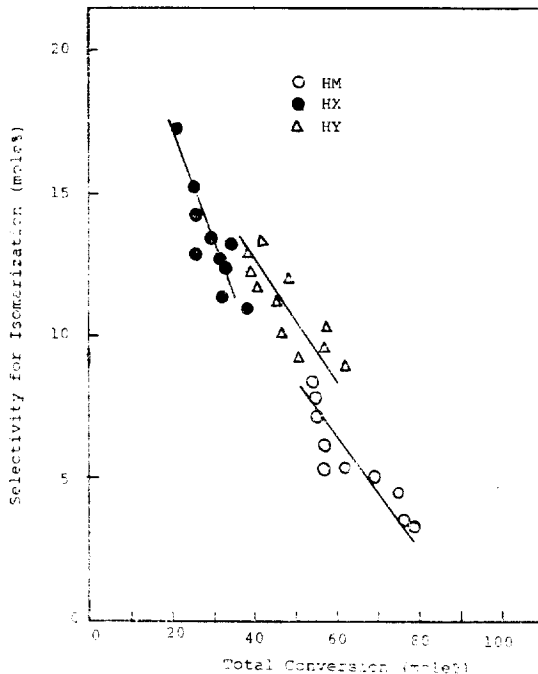


Fig. 4. Selectivity for isomerization vs. total conversion on HM, HX, and HY.

\* All catalysts contain Pt 0.5wt%,  $BF_3$  1.07wt%. (Temperature; 420°C, Pressure; 18atm,  $H_2$ /Ethylbenzene Ratio; 5.9, LHSV; 1.62gr-feed/hr·gr-cat)

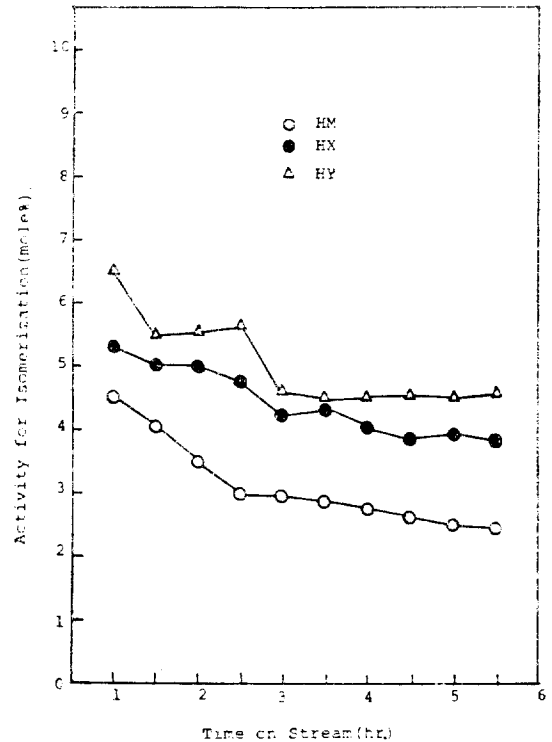


Fig. 5. Activity for isomerization vs. time-on-stream on HM, HX, and HY.

\* All catalysts contain Pt 0.5wt%,  $BF_3$  1.07wt%. (Temperature; 420°C, Pressure; 18atm,  $H_2$ /Ethylbenzene Ratio; 5.9, LHSV; 1.62gr-feed/hr·gr-cat)

수소가 기공과 활성점에 축적되는 것을 말하는데, 크래킹으로 가는 반응에 있어서는 탄소축적물이 매우 큰 피독으로 작용하기 때문에 크래킹으로 가는 선택성이 줄어들게 되므로 상대적으로 이성질화 선택성이 증가하는 것으로 생각되어진다.<sup>18</sup> Fig. 5에서는 각 촉매가 이성질화 수율에 미치는 영향을 나타내었으며,  $HY > HX > HM$  순으로 수율이 감소하는 경향을 보여준다. 이런 결과들을 기초로 하여 다음에 실험할 촉매를 Y-제올라이트로 선정하여 여러 전이금속으로 이온교환시킨 Y-제올라이트로서 실험하였다.

### 3-2. $Fe^{+++}$ , $Cr^{+++}$ , $Co^{++}$ , $Ni^{++}$ , $Ag^-$ 로 이온교환한 Y-제올라이트 촉매에서의 이성질화 수율비교

여러 전이금속들로 이온교환된 Y-제올라이트

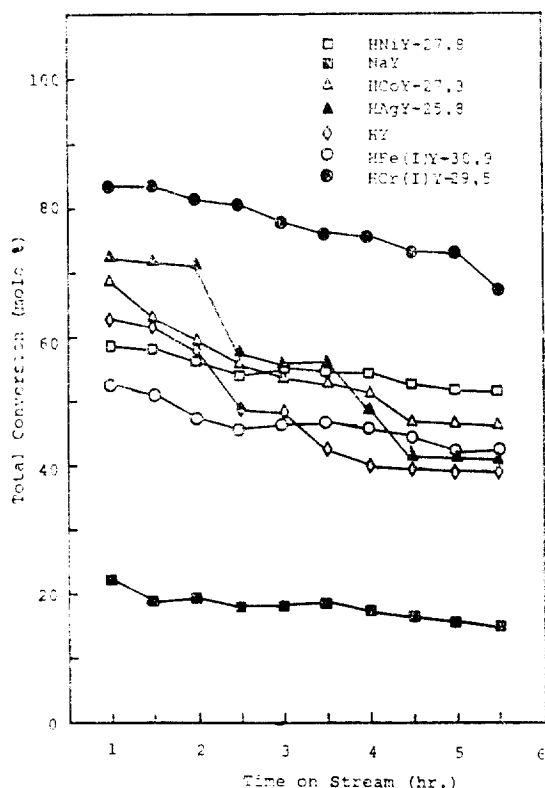


Fig. 6. Total conversion vs. time-on-stream on various catalysts.

\* All catalysts contain Pt 0.5wt%,  $\text{BF}_3$  1.07wt %. (Temperature;  $420^\circ\text{C}$ , Pressure; 18atm,  $\text{H}_2$ /Ethylbenzene Ratio; 5.9, LWHSV; 1.62gr-feed/hr·gr-cat)

에 있어서의 총 전환율, 선택성, 수율은 Fig. 6~8 과 같다. 이때의 반응조건은 Fig. 3~5 에서와 같다. 이 실험에서는 수소기체를 이용하여 활성화를 하였는 바 이온교환된 전이금속은 자신이 갖고 있는 이온전하를 zero valence state로 환원하면서 제올라이트내에 새로운 산점을 형성하는 것으로 생각되어진다.<sup>19,20</sup> Fig. 6에서 각 촉매가 초기의 총 전환율에 미치는 영향을 살펴보면  $\text{HCrY} > \text{HAgY} > \text{HY} > \text{HNiY} > \text{HFeY} > \text{NaY}$  순으로 감소하는 경향을 알 수 있고 이때 최대 전환율은 HCrY의 80 %이고 최저 전환율은 NaY의 20 %이다. Fig. 7에서 각 촉매가 이성질화 선택성에 미치는 영향을 살펴보면 NaY, HFeY, HCrY, HNiY 등이 선택성 면에서

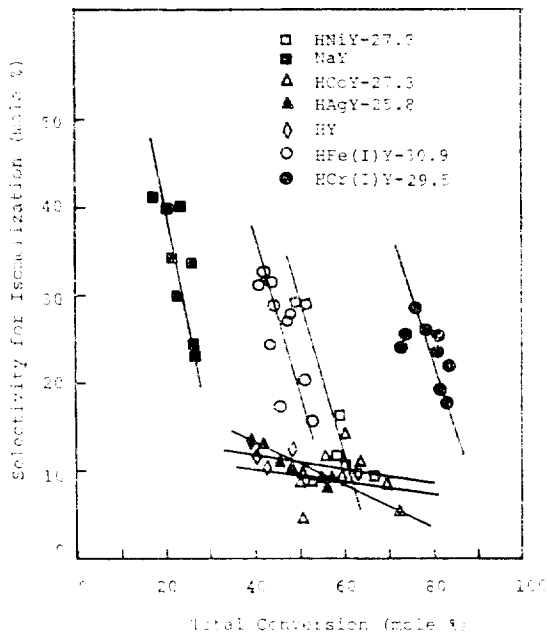


Fig. 7. Selectivity for isomerization vs. total conversion on various catalysts.

\* All catalysts contain Pt 0.5wt%,  $\text{BF}_3$  1.07wt %. (Temperature;  $420^\circ\text{C}$ , Pressure; 18atm,  $\text{H}_2$ /Ethylbenzene Ratio; 5.9, LWHSV; 1.62gr-feed/hr·gr-cat)

종고 HCoY, HAgY, HY 등은 선택성 면에서 좋지 않은 것으로 나타났다. 이것은  $\text{Fe}^{+++}$ ,  $\text{Cr}^{+++}$ ,  $\text{Ni}^{++}$ ,  $\text{Co}^{++}$ ,  $\text{Ag}^+$  등의 전하수와 밀접한 관계를 가지는 것으로 생각되어지는데, 이는 자신은 zero valence state로 환원하면서 제올라이트내에 새로운 산점을 형성할 수 있는 능력인 정전기적포텐셜(electrostatic potential)과 연관된다고 생각된다.<sup>12,13,15,21,22</sup> 이중 NaY가 선택성이 좋게 나타난 것은 일본특허와도 잘 일치하는데,<sup>21</sup> 이는 NaY가 매우 낮은 전환율을 가지고 있는 것으로 보아 전환율이 선택성에 어느 정도 영향을 미치는 것으로 생각된다. 그리고 Na는 알칼리 금속이므로 전이금속과는 다른 종류의 산점을 형성한다.<sup>23,24</sup> Fig. 8에서 각 촉매가 이성질화 수율에 미치는 영향을 살펴보면  $\text{HCrY} > \text{HFeY} > \text{HNiY} > \text{NaY} > \text{HCoY} > \text{HAgY} > \text{HY}$  순으로 이성질화 초기수율이 감소하고 있는데, 이는 Fig. 7의 설명으로도 어느 정도 해석이 가능하고 이

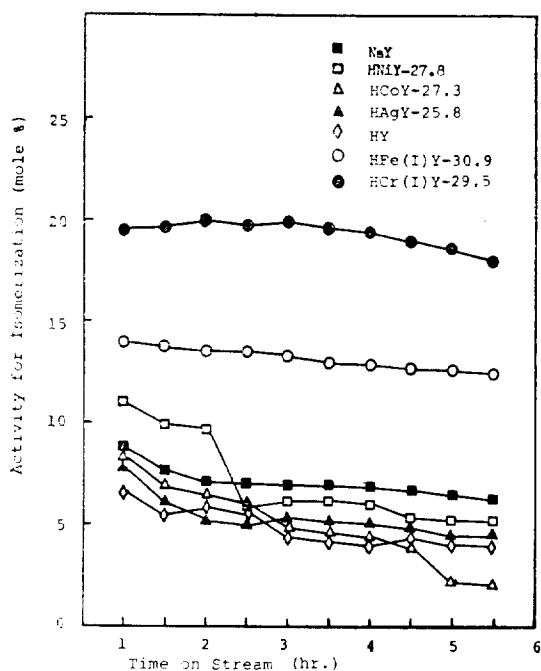


Fig. 8. Activity for isomerization vs. time-on-stream on various catalysts.

\* All catalysts contain Pt 0.5wt%,  $\text{BF}_3$  1.07wt %. (Temperature;  $420^\circ\text{C}$ , Pressure; 18atm,  $\text{H}_2$ /Ethylbenzene Ratio; 5.9, LWHHSV; 1.62gr-feed/hr.gr-cat)

결과는 다른 문헌에서 발표된 여러 전이금속을 이용한 구조 이성질화의 경향과도 잘 일치하며<sup>25)</sup> 불란서 특히<sup>26)</sup>와도 잘 일치하는 경향을 보였으나 비활성화 정도는 각 촉매에 따라 다른 정도를 나타내었다. 그리고 Ag의 경우, 수율이 극히 저조한 것은 Ag에 있어서 수소의 흡착이 불가능한 것에도 이유가 있을 것으로 생각되어진다.<sup>27)</sup> 본 실험에서는 이성질화 수율이 HCrY의 경우 21% 정도를 보여주고 있는데 이는 일본특허<sup>2)</sup>에서 나온 20.1%와도 비견할 만한 것이다.

### 3-3. 수소/에틸벤젠 몰비가 이성질화 수율에 미치는 영향

앞에서 알아본 촉매중 수율이 좋은 것으로 나타난 HCrY와 HFeY를 가지고 수소/에틸벤젠 몰비를 변화시켜 그의 영향을 Fig. 9~10에서 알아보았다. Fig. 9는 수소/에틸벤젠 몰비

가 총 전환율에 미치는 영향을 알아본 것으로서 이 몰비가 커질수록 수소가 많이 들어가 크래킹을 방해하는 역할을 하므로 전체적인 총 전환율이 감소하는 경향을 보이며 또한 수소의 증가로 인한 접촉시간의 감소도 총 전환율이 감소하는 중요한 원인이 된다.<sup>23)</sup> Fig. 10은 수소/에틸벤젠 몰비가 이성질화 선택성에 미치는 영향을 나타낸 것으로서 이 몰비가 증가할수록 선택성이 증가하는 경향을 나타내는데, 이는 Fig. 9의 설명에서 언급한 크래킹의 감소로 인한 이성질화 선택성의 증가로 설명할 수 있고 이 몰비가 5.9 부근에서 최대값을 보인 것으로 보아 이 부근의 몰비가 반응의 전체과정인 수소첨가반응과 탈수소반응, 즉 구조이성질화반응이 일어나기 제일 적합한 분위기를 형성해 주는 몰비임을 알 수 있다.

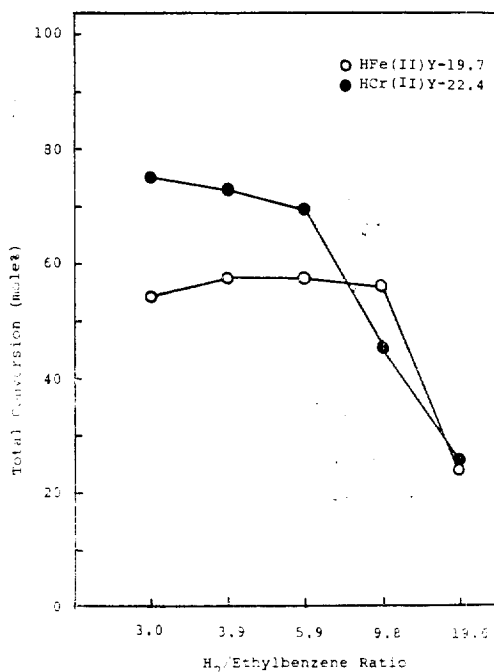


Fig. 9. Effect of  $\text{H}_2$ /Ethylbenzene ratio on the total conversion on HCr(II)Y-22.4 and HFe(II)Y-19.7.

\* All catalysts contain Pt 0.5wt%,  $\text{BF}_3$  1.07wt %. (Temperature;  $420^\circ\text{C}$ , Pressure; 18atm, LWHHSV; 1.62gr-feed/hr.gr-cat)

\* Abscissa is not scaled.



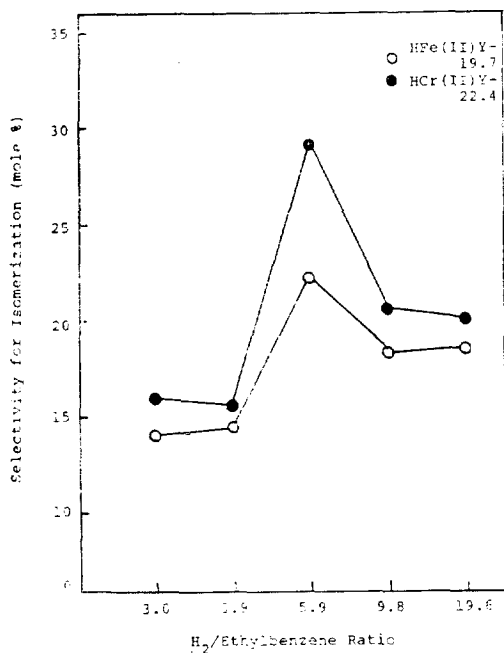


Fig. 10. Effect of H<sub>2</sub>/Ethylbenzene ratio on the selectivity for isomerization on HCr(II)Y-22.4 and HFe(II)Y-19.7.

\* All catalysts contain Pt 0.5 wt%, BF<sub>3</sub> 1.07 wt%. (Temperature; 420°C, Pressure; 18atm, LWHSV; 1.62 gr-feed/hr·gr-cat)

\* Abscissa is not scaled.

### 3-4. 반응온도가 이성질화 선택성에 미치는 영향

Fig. 9~10에서 사용한 것과 동일한 촉매를 사용하여 온도를 변화시켜 그 영향을 Fig. 11에서 알아보았다. Fig. 11은 온도가 이성질화 선택성에 미치는 영향을 알아본 것으로서 이 그림에서는 420°C 부근에서 최대 선택성을 보여 주고 이 온도를 넘어서면 감소하는 경향을 보여 준다. 이는 반응과정 중 사이클로헥센 등의 중간생성물이 420°C 부근에서 생성되며 이 온도 이상에서는 이 중간생성물이 temperature negative effect를 가지는 현상으로 설명되는데 이는 외국문헌<sup>28)</sup>과도 잘 일치하고 있다.

### 3-5. 이온교환 정도가 이성질화 수율에 미치는 영향

HCrY와 HFeY의 이온교환 정도를 변화시켜

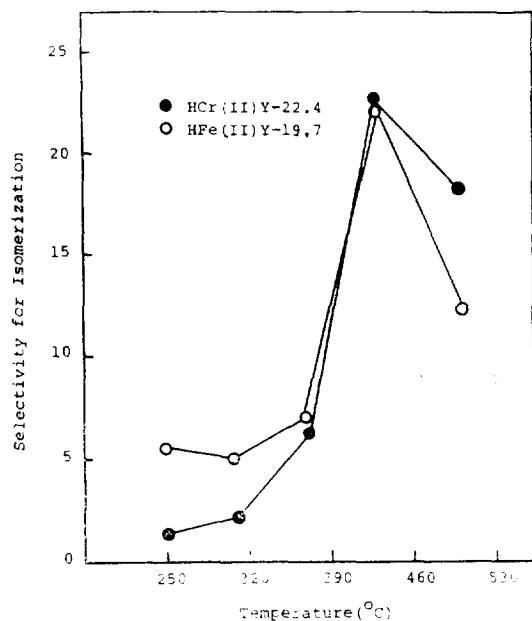


Fig. 11. Effect of temperature on selectivity for isomerization on HCr(II)Y-22.4 and HFe(II)Y-19.7.

\* All catalysts contain Pt 0.5 wt%, BF<sub>3</sub> 1.07 wt%. (Pressure; 18atm, H<sub>2</sub>/Ethylbenzene Ratio; 5.9, LWHSV; 1.62 gr-feed/hr·gr-cat)

이것이 이성질화 수율에 어떤 영향을 미치는가를 Fig. 12에서 알아보았다. 이것에서 보면 이온교환 정도가 초기활성에는 큰 영향을 주지는 않으나 이온교환이 많이 이루어질수록 비활성화되는 경향이 줄어드는 것을 알 수 있다.<sup>12,21)</sup>

## 4. 결 론

1. 본 연구에서, 촉매로서 HCrY-29.5를 사용하여 21% 정도의 수율을 얻을 수 있었는데 이는 외국의 특허<sup>2)</sup>와 유사한 수준이다.
2. H-모더나이트, HX-제올라이트, HY-제올라이트를 실험한 결과 선택성에 있어서는 HX-제올라이트가, 수율에 있어서는 HY-제올라이트가 좋은 촉매로 나타났고, 이 실험에는 적절한 강도의 산점이 필요하며 산점의 수가 선택성과 밀접한 관계를 가지고 있

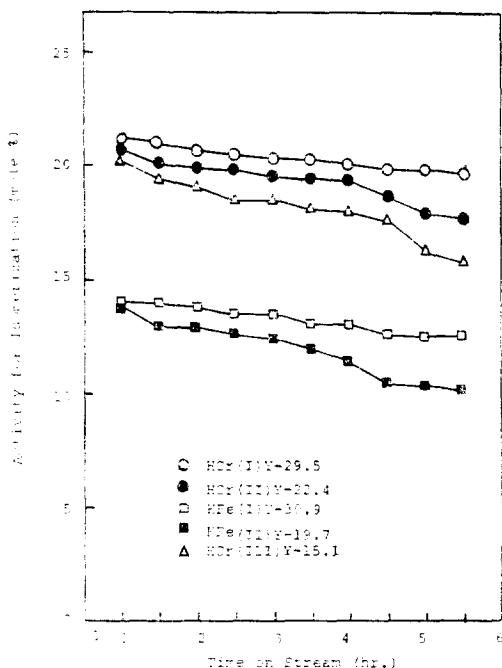


Fig. 12. Effect of the extent of ion exchange on activity for isomerization on various catalysts.

\* All catalysts contain Pt 0.5wt%,  $\text{BF}_3$  1.07wt%. (Temperature;  $420^\circ\text{C}$ , Pressure; 18atm, LWHSV; 1.62gr-feed/hr.gr-cat,  $\text{H}_2$ /Ethylbenzene Ratio; 5.9)

는 것으로 나타났다.

3.  $\text{Cr}^{+++}$ ,  $\text{Fe}^{+++}$ ,  $\text{Ni}^{++}$ ,  $\text{Co}^{++}$ ,  $\text{Ag}^+$ 들로 이온교환된 제올라이트를 실험한 결과, 수율면에서는 HCrY가, 선택성면에서는 HFeY가 좋은 촉매로 나타났고 이 반응의 선택성은 각 금속이온의 정전기적포텐셜과 밀접한 관계를 가지고 있는 것으로 나타났다.

4. 본 실험의 최적반응조건의 온도는  $420^\circ\text{C}$ , 압력은 18 atm, 수소/에틸벤젠 몰비는 5.9, LWHSV는 1.62 gr-feed/hr.gr-cat 이었다.

5. 이온교환 정도는 초기활성에는 큰 영향을 미치지 않는으나 그 정도가 커질수록 비활성화가 감소하는 경향이 있는 것으로 나타났다.

## 5. 앞으로의 연구과제

1. 본 실험에서는 여러 전이금속이온으로 담지된 제올라이트 촉매를 이용하여 에틸벤젠의 이성질화를 시킨 결과로서 정전기적포텐셜과 촉매의 활성이 관련을 가지고 있는 것을 알아냈는데 실제로 같은 전하를 띤 금속이온도 각기 다른 선택성과 수율을 나타내고 있으므로 이에 대한 체계적인 연구가 필요하다.

2. 에틸벤젠으로부터 크실렌으로의 이성질화 수율을 높이기 위해서는 이중반응로에 의하여 두 개 이상의 반응온도를 거치는 과정이 필요한 것으로 생각되는데<sup>28)</sup> 이는 이 이성질화 반응기구 중의 중간생성물의 특성에 기인한 것이며 반응수율 증가를 위해서는 이중반응로의 장치에 대한 구체적인 연구가 필요하다.

## 부 록

Pt와  $\text{BF}_3$ 의 최적담지량을 얻기 위하여 NaY-제올라이트에 대하여 행한 예비실험 결과는 Fig. A와 같다.

## 용어 설명

1. LWHSV(Liquid Weight Hourly Space Velocity) : 단위는 gr-feed/hr.gr-cat로서 단위시간에 1 gr의 촉매가 처리하게 되는 공급물 gr-수를 말한다.

2. 수소/에틸벤젠 몰비

$$= \frac{\text{반응혼합기체중의 수소의 몰수}}{\text{반응혼합기체중의 에틸벤젠의 몰수}}$$

3. 총 전환율(%)

$$= \frac{\text{생성물로 전환된 에틸벤젠의 몰수}}{\text{통과된 에틸벤젠의 몰수}} \times 100$$

4. 특정생성물의 선택성(%)

$$= \frac{\text{특정생성물로 전환된 에틸벤젠의 몰수}}{\text{생성물로 전환된 에틸벤젠의 몰수}} \times 100$$

## 5. 특정생성물의 수율(%)

$$= \frac{\text{특정생성물로 전환된 에틸벤젠의 몰수}}{\text{통과된 에틸벤젠의 몰수}} \times 100$$

## 감 사

본 연구의 수행을 위하여 연구비를 지원하여 준 한국과학재단에 감사를 드리며, 본 연구의 처음부터 끝까지 물심양면으로 도와 주시고 격려해 주신 서울대학교 공과대학 화학공학과 이 화영 교수님께 깊은 고마움을 전합니다. 아울러 본 실험 진행과정 중 많은 도움을 준 송 기호 군에게도 감사한다.

## REFERENCE

- Kirk-Ohrmer, Encyclopedia of Chem. Tech., 2nd ed., Vol. 22(1967), 467.
- 特許公報, 49—46296, 日本.
- United States Patent, 3,856,871.
- United States Patent, 3,856,872.
- United States Patent, 3,856,873.
- Röbschläger, K.H. and Christoffel, E.G., Ind. Eng., Chem., 47(1955), 770.
- Baumgarten, E. and Weisner, H., Chem. Ing. Tech., 46(1974), 393.
- Mciver, D.S., Wilmot, W.H. and Bridges, J.M., J. Catal., 3(1964), 502.
- Pines, H. and Shaw, A.W., J. Am. Chem. Soc., 79(1957), 1474.
- Conradt, H.L., Ciapetta, F.G., Garwood, W.E., Leanman, W.K. and Miale, J.N., Ind. Engng. Chem., 53(1961), 727.
- Ward, J.W. and Hansford, R.C., J.Catal., 13(1969), 364.
- Bolton, A.P., J. Catal., 22(1971), 9.
- Bolton, A.P. and Lanewala, M.A., J. Catal., 18(1970), 154.
- Lien, A.P., 125th National Meeting of the American Chemical Society, Kansas City, MO. (1954).
- Ward, J.W., J. Catal., 10(1968), 34.
- Breck, D.W., Zeolite Molecular Sieves, Wiley, New York, (1974).
- Gnep, N.S. and Guisnet, M., Bull. Soc. Chim. Fr., 5~6(1977), 429.
- Innes, W.B. and Emmet, P.H., Catalysis, Vol. 1, Chap. 7, p. 306, Reinhold Publishing Corporation, New York(1954).
- Uytterhoeven, J.B., Jacobs, P., Makay, K. and Schoonheydt, R., J. Phy. Chem., 72(1968), 1768.
- Cattanach, J., Wu, E.L. and Venuteo, P. B., J. Catal., 11(1968), 342.
- Eberly, P.E., Kimberlin, C.N., J. Catal., 22(1971), 419.
- Ambs, W.J. and Flank, W.H., J. Catal., 14(1969), 118.
- Ciapetta, F.G. and Hunter, J.B., Ind. Eng. Chem., 45(1953), 147.
- Norman, G.H., Shigemura, D.S. and Hopper, J.R., Ind. Eng. Chem., Prod. Res. Dev., Vol. 15, No. 1 (1976).
- Panchenkov, G.M., Volokhova, G.S. and Zhorov, R.M., Neftekhimiya, 10(1970), 178.
- DEMANDE DE BREVET D'INVENTION, 2,211,423.
- Ashmore, P.G., Catalysis and Inhibition of Chemical Reactions, Butterworth and Co. (1963).
- Pitts, P.M., Connor, J.E. and Leum, L.N., Ind. Eng. Chem., Prod. Res. Dev., 18 (1979), 347.

